



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 07 154 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 43/192**  
C 09 K 19/08  
G 09 F 9/35  
G 02 F 1/13  
// C 07 C 43/188,41/30

⑳ Aktenzeichen: 197 07 154.6  
㉔ Anmeldetag: 22. 2. 97  
㉕ Offenlegungstag: 11. 9. 97

**DE 197 07 154 A 1**

⑥⑥ Innere Priorität:

196 08 634.5 06.03.96

⑦① Anmelder:

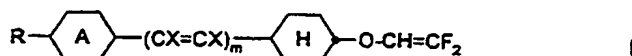
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:

Poetsch, Eike, Dr., 64367 Mühlthal, DE; Kompter,  
Michel, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Tarumi, Kazuaki,  
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Binder, Werner,  
64807 Dieburg, DE; Krause, Joachim, Dr., 64807  
Dieburg, DE; Bartmann, Ekkehard, Dr., 64390  
Erzhausen, DE

⑤④ Difluorvinylether

⑦⑦ Die Erfindung betrifft Difluorvinylether der allgemeinen  
Formel I,

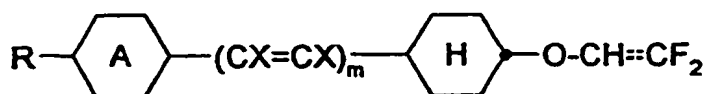


worin R, A, X und m die in Anspruch 1 angegebene  
Bedeutung besitzen, sowie die Verwendung dieser Verbin-  
dungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien und  
Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die  
erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

**DE 197 07 154 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Difluorvinylether der allgemeinen Formel I,



worin

R. Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 12 C-Atomen, worin jeweils eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CF}_2-$  oder  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , oder eine oder zwei  $\text{CH}$ -Gruppen durch  $\text{CF}$  so ersetzt sein können, daß zwei Sauerstoffatome nicht miteinander verknüpft sind, bedeutet,

der Ring A für gegebenenfalls durch 1 oder 2 F-Atome substituiertes 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Phenylen steht,

X jeweils für H oder F steht, und

m 0 oder 1 ist:

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssig kristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Ähnliche Difluorvinylether sind z. B. aus der DE 42 38 377 bekannt, jedoch ist die Difluorvinylethergruppe bei den dort beschriebenen Verbindungen mit einem aromatischen Ring verknüpft.

In der EP 0 325 796 werden flüssigkristalline Verbindungen beschrieben, bei denen ein Cyclohexanring mit einer Difluorvinylgruppe verknüpft ist. Diese Verbindungen haben sich jedoch als instabil erwiesen und neigen dazu, sich unter HF-Abspaltung zu zersetzen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen und gegen thermische Belastung sowie gegenüber UV-Bestrahlung stabil sind.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über eine hohe Nematogenität und vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten. Diese Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

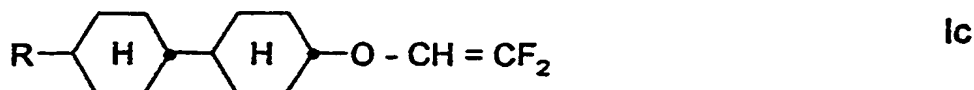
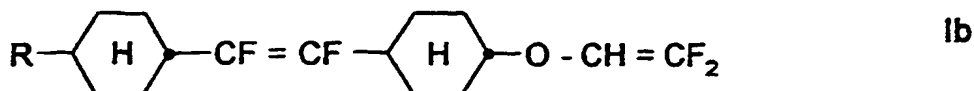
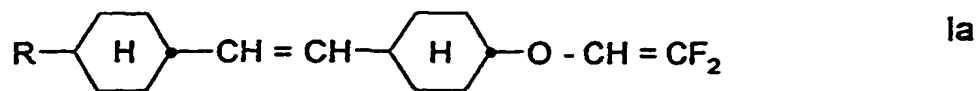
Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, insbesondere STN-Anzeigen, die derartige Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I umfassen die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia bis Ic:



worin R die angegebene Bedeutung besitzt.

Falls R einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, oder Dodecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-Oxabutyl (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaethyl-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl. Besonders bevorzugt sind die Vinylgruppe und trans-Alk-1-enylreste.

Falls R einen Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, in welchem eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{CF}_2$  ersetzt sind, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Bei Mehrfachsubstitution schließen die resultierenden Reste auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - (\text{CH} = \text{CH})_o -$ ,  $\text{CF}_2 = \text{CH} - \text{O} -$  oder  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} -$ , n 1 bis 8 ist, und o 0 oder 1 ist.

Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 1-Methylheptoxy.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen der Cyclohexanring trans-1,4-disubstituiert ist.

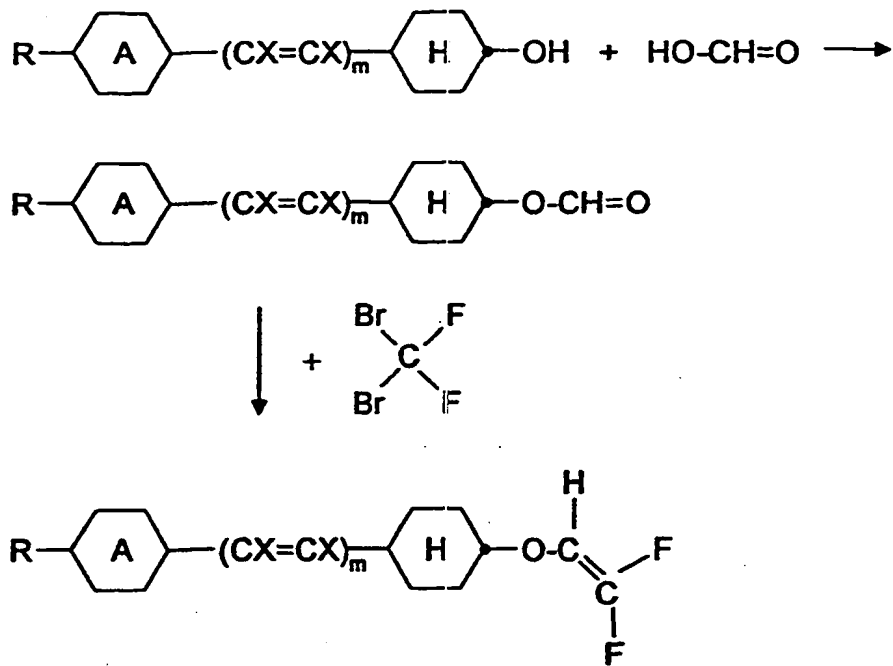
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

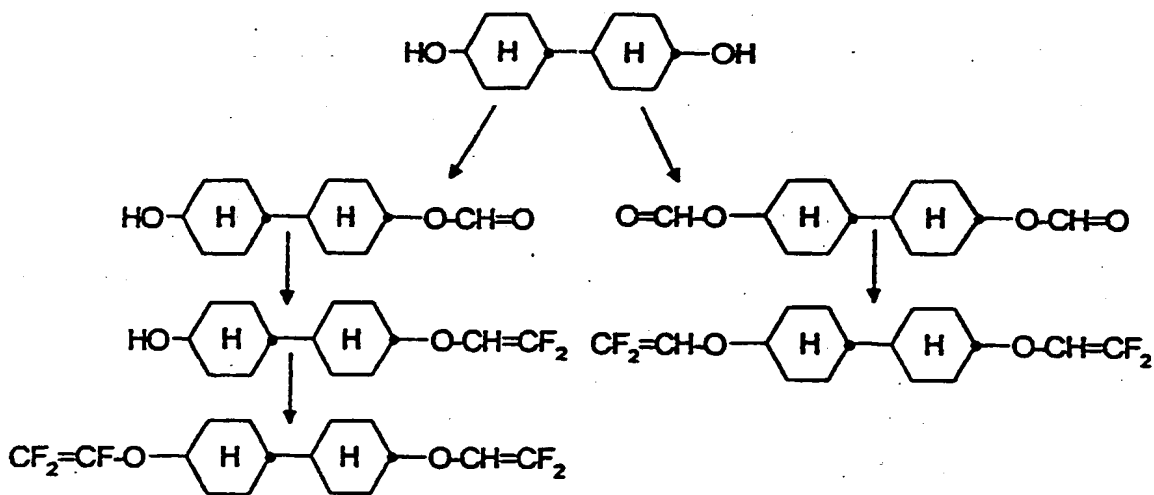
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich z. B. nach folgendem Reaktionsschema einfach herstellen:

Schema 1

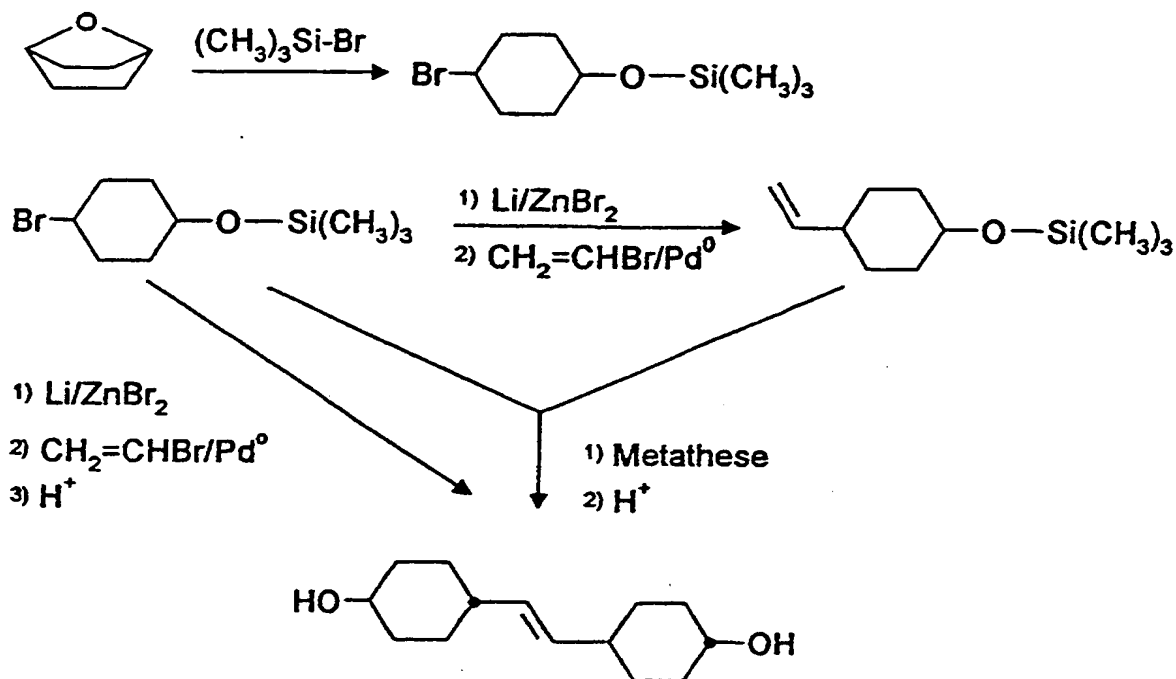


Schema 2 (R = -OCX=CF<sub>2</sub>; X = H oder F; m = 0)

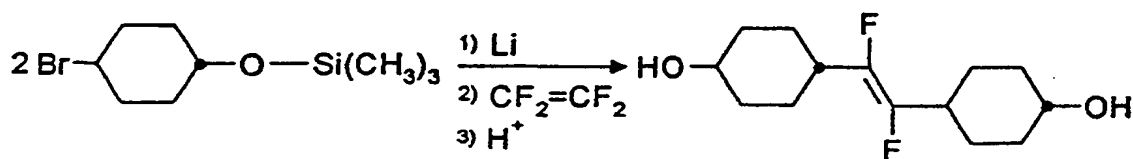


Die zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin m 1 ist, benötigten Zwischenprodukte können gemäß Schema 3 hergestellt werden:

Schema 3 (X = H, m = 1)

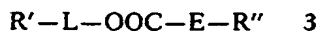
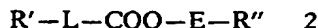
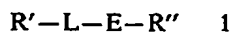


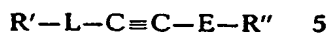
Schema 4 (X = F, m = 1)



Die erfindungsgemäßen flüssig kristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder Cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, trans-1,2-Dicyclohexylethene, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, trans-1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethene, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Toluene und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4, 5 und 6 charakterisieren:





5 In den Formeln 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus —Phe—, —Cyc—, —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Pyr—, —Dio—, —G—Phe— und —G—Cyc— sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, 10 Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Im Falle der Verbindungen der Formel 6 bedeuten die mit der CH=CH Gruppe direkt verknüpften Ringe L und E jeweils —Cyc—.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe—Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den 15 Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin 20 die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4, 5 und 6 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden 25 mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a, 5a und 6a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bedeutet R'' —F, —Cl, —NCS oder —(O)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>—(k+1) F<sub>k</sub>Cl<sub>1</sub>, wobei i 0 oder 1 und k + 1 jeweils 1, 2 oder 3 30 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b, 5b und 6b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b, 5b und 6b, in denen R'' die Bedeutung —F, —Cl, —NCS, —CF<sub>3</sub>, —OCHF<sub>2</sub> oder —OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b, 5b und 6b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—6a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bedeutet R'' —CN; 35 diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c, 5c und 6c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c, 5c und 6c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—6a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 40 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen 45 Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

50 wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%—90% und insbesondere 60% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an 55 erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 70% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die 60 flüssig kristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der 65 Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Rest C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> und C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die

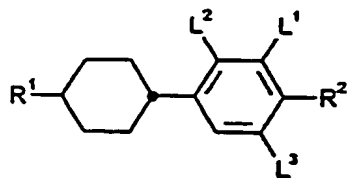
Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$  und  $L^3$ :

Code für $R^1$ , $R^2$ , $L^1$ , $L^2$ und $L^3$	$R^1$	$R^2$	$L^1$	$L^2$	$L^3$	
nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H	H	5
nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	H	H	H	10
nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H	H	15
n	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	H	H	
nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	F	H	
nF	$C_nH_{2n+1}$	F	H	H	H	20
nOF	$OC_nH_{2n+1}$	F	H	H	H	
nCl	$C_nH_{2n+1}$	Cl	H	H	H	
nF.F	$C_nH_{2n+1}$	F	H	F	H	25
nCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	CF <sub>3</sub>	H	H	H	
nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	H	H	H	
nOCF <sub>2</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCHF <sub>2</sub>	H	H	H	30
nS	$C_nH_{2n+1}$	NCS	H	H	H	
rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-$	CN	H	H	H	
	$C_sH_{2s-}$					35
nOmFF	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	F	F	H	
nF.F.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	H	F	
n-OXF	$C_nH_{2n+1}$	OCH=CF <sub>2</sub>	H	H	H	40
nOCF <sub>3</sub> .F.F	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	F	H	F	

In den Tabellen A und B werden bevorzugte Mischungskomponenten genannt.

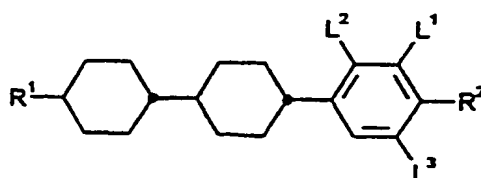
Tabelle A

5



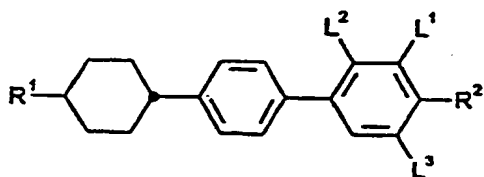
PCH

10



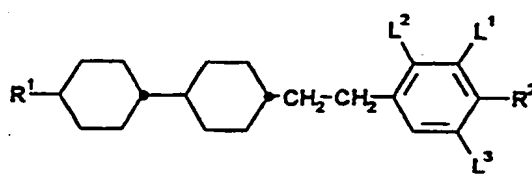
CCP

15



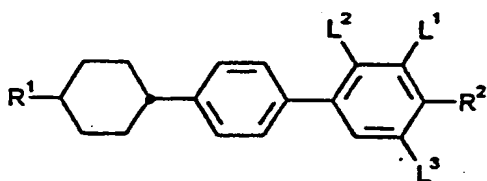
BCH

20



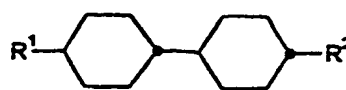
ECCP

25



BCH

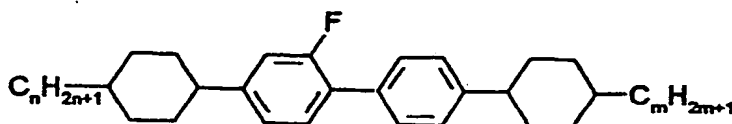
30



CCH

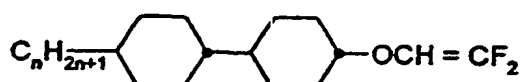
Tabelle B

35



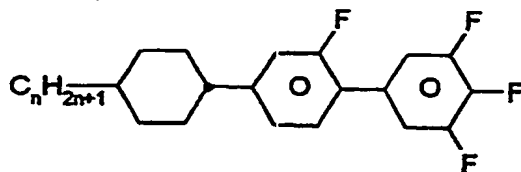
CBC-nmF

40



CC-n-OXF

45



CGU-n-F

50

55

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. An bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:





R	m	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	K-6 I; $\Delta n = - 0,071$ ; $\Delta \varepsilon = - 5,41$
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0	K 34 N (31) I; $\Delta n = + 0,045$ ; $\Delta \varepsilon = + 4,55$
CH <sub>2</sub> =CH-	0	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-	0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1	
CH <sub>2</sub> =CH-	1	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-	1	

Die folgenden Beispiele betreffen flüssigkristalline Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I:

#### Beispiel A

PCH-5F	9,0 %	Klärpunkt: 85 °C
PCH-6F	7,2 %	$\Delta n$ (20 °C; 589 nm): + 0,0921
PCH-7F	5,4 %	$\nu_{20^\circ C}$ : 14,0 mm <sup>2</sup> /s
CCP-2OCF <sub>3</sub>	7,2 %	$\Delta \varepsilon$ (20 °C; 1 kHz): + 5,86
CCP-3OCF <sub>3</sub>	10,8 %	
CCP-4OCF <sub>3</sub>	8,1 %	
CCP-5OCF <sub>3</sub>	8,1 %	
BCH-3F.F	10,8 %	
BCH-5F.F	9,0 %	
ECCP-3OCF <sub>3</sub>	4,5 %	
ECCP-5OCF <sub>3</sub>	4,5 %	
CBC-33F	1,8 %	
CBC-53F	1,8 %	
CBC-55F	1,8 %	
CC-5-OXF	10,0 %	

## Beispiel B

PCH-5F	9,0 %	Klärpunkt: 83 °C	5
PCH-6F	7,2 %	$\Delta n$ (20 °C; 589 nm): 0,0920	
PCH-7F	5,4 %	$v_{20^\circ\text{C}}$ : 13,7 mm <sup>2</sup> /s	
CCP-2OCF <sub>3</sub>	7,2 %	$\Delta \varepsilon$ (20 °C; 1 kHz): + 5,75	10
CCP-3OCF <sub>3</sub>	10,8 %		
CCP-4OCF <sub>3</sub>	8,1 %		
CCP-5OCF <sub>3</sub>	8,1 %		15
BCH-3F.F	10,8 %		
BCH-3F.F	9,0 %		
ECCP-3OCF <sub>3</sub>	4,5 %		20
ECCP-5OCF <sub>3</sub>	4,5 %		
CBC-33F	1,8 %		
CBC-53F	1,8 %		25
CBC-55F	1,8 %		
CC-3-OXF	10,0 %		30

## Beispiel C

PCH-5F	9,0 %	Klärpunkt: 61,2 °C	35
PCH-6F	7,2 %	$\Delta n$ (20 °C; 589 nm): + 0,0806	
PCH-7F	5,4 %	$v_{20^\circ\text{C}}$ : 15 mm <sup>2</sup> /s	
CCP-2OCF <sub>3</sub>	7,2 %	$\Delta \varepsilon$ (20 °C; 1 kHz): + 5,13	40
CCP-3OCF <sub>3</sub>	10,8 %		
CCP-4OCF <sub>3</sub>	8,1 %		
CCP-5OCF <sub>3</sub>	8,1 %		45
BCH-3F.F	10,8 %		
BCH-3F.F	9,0 %		
ECCP-3OCF <sub>3</sub>	4,5 %		50
ECCP-5OCF <sub>3</sub>	4,5 %		
CBC-33F	1,8 %		
CBC-53F	1,8 %		55
CBC-55F	1,8 %		
CC-2-OXF	10,0 %		60

## Beispiel D

5	CC-3-OXF	8,0 %	Klärpunkt: + 89 °C
	CC-5-OXF	10,0 %	$\Delta n$ (589 nm; 20 °C): + 0,0721
	CCH-34	5,0 %	$V_{(10,0,20)}$ : 1,80 V
	CCH-35	5,0 %	
10	CCP-20CF <sub>3</sub>	8,0 %	
	CCP-30CF <sub>3</sub>	8,0 %	
	CCP-40CF <sub>3</sub>	8,0 %	
15	CCP-50CF <sub>3</sub>	8,0 %	
	CCP-2F.F.F	12,0 %	
	CCP-3F.F.F	12,0 %	
20	CCP-5F.F.F	8,0 %	
	ECCP-3F.F	8,0 %	

## Beispiel E

30	CC-3-OXF	5,0 %	Klärpunkt: 92 °C
	CC-5-OXF	8,0 %	$\Delta n$ (589 nm; 20 °C): + 0,0816
	CCP-20CF <sub>3</sub>	8,0 %	$\Delta \epsilon$ (1 kHz, 20 °C): + 7,7
35	CCP-30CF <sub>3</sub>	8,0 %	$V_{(10,0,20)}$ : 1,53 V
	CCP-40CF <sub>3</sub>	8,0 %	$K_3/K_1$ : 1,83
	CCP-50CF <sub>3</sub>	8,0 %	
40	CCP-2F.F.F	12,0 %	
	CCP-3F.F.F	12,0 %	
	CCP-5F.F.F	8,0 %	
45	CGU-3-F	6,0 %	
	ECCP-3F.F	6,0 %	
	CCP-30CF <sub>2</sub> .F.F	11,0 %	

## Beispiel F

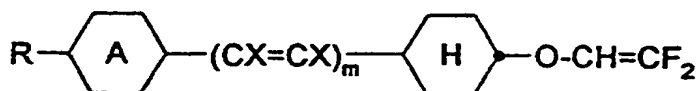
CC-3-OXF	8,0 %	Klärpunkt: + 86 °C	
CC-5-OXF	8,0 %	$\Delta n$ (589 nm; 20 °C): + 0,0745	5
CCH-34	5,0 %	$\Delta \varepsilon$ (1 kHz, 20 °C): + 6,9	
CCH-35	5,0 %	$V_{(10,0,20)}$ : 1,62 V	
CCP-20CF <sub>3</sub>	9,0 %	$K_3/K_1$ : 1,32	10
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,0 %		
CCP-40CF <sub>3</sub>	6,0 %		
CCP-50CF <sub>3</sub>	8,0 %		15
CCP-2F.F.F	11,0 %		
CCP-3F.F.F	12,0 %		
CCP-5F.F.F	7,0 %		20
CGU-3-F	4,0 %		
CCP-30CF <sub>2</sub> .F.F	9,0 %		25

## Beispiel G

CC-3-OXF	10,0 %	Klärpunkt: + 84 °C	
CC-5-OXF	9,0 %	$\Delta n$ (589 nm; 20 °C): + 0,0704	30
PCH-7F	2,0 %	$\Delta \varepsilon$ (1 kHz, 20 °C): + 6,2	
CCH-34	6,0 %	$V_{(10,0,20)}$ : 1,77 V	
CCH-35	6,0 %	$K_3/K_1$ : 1,28	35
CCP-20CF <sub>3</sub>	10,0 %		
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,0 %		40
CCP-40CF <sub>3</sub>	5,0 %		
CCP-50CF <sub>3</sub>	9,0 %		
CCP-2F.F.F	10,0 %		45
CCP-3F.F.F	12,0 %		
CCP-5F.F.F	6,0 %		
CCP-50CF <sub>2</sub> .F.F	7,0 %		50

## Patentansprüche

1. Difluorvinylether der allgemeinen Formel I,

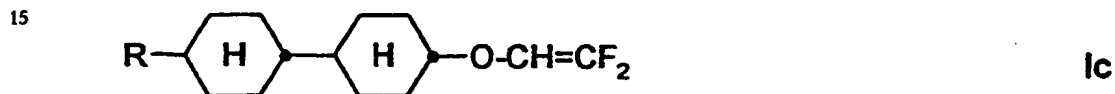
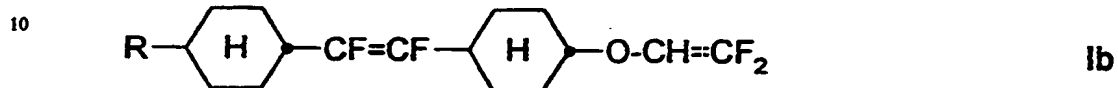
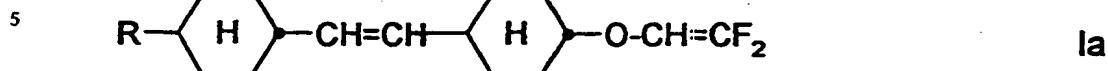


worin

R Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 12 C-Atomen, worin jeweils eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch —O—, —CF<sub>2</sub>— oder —CH=CH—, oder eine oder zwei CH-Gruppen durch CF so ersetzt sein können, daß zwei Sauerstoffatome nicht miteinander verknüpft sind, bedeutet, der Ring A für gegebenenfalls durch 1 oder 2 F-Atome substituiert s 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Phenylen steht, X jeweils für H oder F steht, und

m 0 oder 1 ist.

2. Difluorvinylether nach Anspruch 1 ausgewählt aus den allgemeinen Formeln Ia, Ib und Ic:



20 worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt.

3. Difluorvinylether nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

$\text{R C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{CH}=\text{CH})_o-$ ,  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-$  oder  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$ ,

n 1 bis 8 und

o 0 oder 1

bedeuten.

4. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssig kristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

5. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 zur Verbesserung der Schaltzeit von STN-Anzeigen.

6. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente ein Difluorvinylether der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 ist.

7. Elektrooptische Anzeige, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Medium nach Anspruch 6 enthält.